

$\text{Ni}_3(\text{Ti}_x, \text{V}_{1-x})$ 合金系中的长周期结构

张 泽 吴玉琨 郭可信

(中国科学院金属研究所)

1983年6月13日收到

提 要

本文利用电子衍射及高分辨点阵象实验方法证实了 $\text{Ni}_3(\text{Ti}_x, \text{V}_{1-x})$ 合金系在铸态下存在有9R, 10H, 16H, 20H, 21R, 44H等长周期结构以及2H结构. 它们与体心四方基体相(结构与 Ni_3V 相同)及六角基体相(结构与 Ni_3Ti 相同)有固定取向关系: $\{001\}_{\text{长周期}} // \{001\}_{\text{Ni}_3\text{Ti}} // \{112\}_{\text{Ni}_3\text{V}}$; $\langle 100 \rangle_{\text{长周期}} // \langle 100 \rangle_{\text{Ni}_3\text{Ti}} // \langle 110 \rangle_{\text{Ni}_3\text{V}}$. 样品经长期高温退火处理后其它长周期结构均向9R结构转变.

一、引 言

三元金属间化合物 $\text{Ni}_3(\text{M}_x, \text{M}'_{1-x})$ 随过渡族金属组元 M, M' 含量的变化会出现众多变态的结构. 除由于密排面堆垛方式不同引起的长周期结构外, 密排层内还出现多种有序相畴^[1-4]. 这些结构可能与合金相的电子浓度^[5]或者组元间的尺寸比^[6]有一定对应关系, 从而引起人们的注意.

但是, $\text{Ni}_3(\text{Ti}_x, \text{V}_{1-x})$ 系的研究尚未见诸报道, 这可能与该合金系的电子浓度及原子尺寸因素随 x 的变化甚微有关. 迄今为止, 仅有本实验室对此进行了一些初步的工作, 在 $x = 0.5$ 附近存在有 9R, 10H, 16H, 21R 四种长周期结构. 在此基础上, 我们对该合金系在铸态及长期退火条件下的相结构进行了细致研究, 除发现了 2H, 20H, 44H 三个新的结构外, 还证实了这些多型体属于六角点阵, 它们与基体共生并有密排面平行的固定取向关系. 长周期结构中, 9R 是稳定的结构.

二、实验结果与分析

$\text{Ni}_3(\text{Ti}_x, \text{V}_{1-x})$ 合金用纯度为 99.9% 以上的 Ni, Ti, V 金属按 $x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 1.0$ 的成份配比在真空非自耗炉中反复熔化三次, 以使合金成份尽量均匀.

合金经线切割机切成 0.5mm 厚的片状样品, 磨光后进行 X 射线衍射分析, 这也是热处理及电子显微镜观察的原始样品.

1. X 射线衍射分析

在 X 射线衍射仪上检查的结果是

(1) 当 $x < 0.3$, 合金为单一的体心四方相, 与 Ni_3V 有相同的点阵常数 $a = 3.62 \text{ \AA}$, $c = 7.38 \text{ \AA}$.

(2) 当 $x > 0.7$, 合金为单一的六角相, 与 Ni_3Ti 有相同的点阵常数 $a = 5.10 \text{ \AA}$, $c = 8.28 \text{ \AA}$.

(3) 当 $0.3 \leq x \leq 0.7$, 除上述两种相外还出现一些属于长周期结构的衍射谱线, 而在 $x = 0.5-0.7$ 时这些谱线有较高的强度.

(4) 样品经 950°C 退火 120h 后 9R 结构的谱线强度显著增加.

由于长周期结构的种类不止一种, 其中有的含量甚微, 加之这些多型体往往有相同的强衍射, 仅凭 X 射线衍射数据甚难确定. 选区电子衍射与高分辨点阵象则可弥补此不足, 成为近代研究长周期结构的堆垛周期、堆垛方式的有力工具^[7-9]. 根据 X 射线衍射分析的初步结果, 利用透射电子显微镜考察了 $x = 0.3-0.6$ 铸态合金的相结构.

2. 选区电子衍射分析

将线切割机切成的片状样品手磨至 $20 \mu\text{m}$ 左右, 在 10% 高氯酸酒精液中于 -40°C 下用双喷法制备成供电子显微镜观察的薄膜样品.

图 1 (见图版 I) 是铸态 $\text{Ni}_3(\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5})$ 合金的电子显微象, 其中条状区是层数不等的长周期相. 其它成份合金 ($0.3 \leq x \leq 0.6$) 具有类似显微组织.

六角基体相 Ni_3Ti 的密排面按 ABAC... 方式堆垛成 4H 结构 [图 2(a) (见图版 I)], 密排面 (001) 上原子配置成三角形 T 网格 [图 2(b) (见图版 I)]. 按照长周期结构引起的衍射斑点分裂规律^[10], 它的 (100)* 倒易面上沿 00l 点列方向的一个倒易周期内应有四个衍射斑点, 而且 00l 点列两旁的衍射斑点处于等高线上 [图 3(a) (见图版 I)].

体心四方基体相 Ni_3V 的 {112} 面为密排面, 在解释电子衍射图时用其密排面堆垛结构描述此相将更为方便. 为此本文引入 $a = 5.10 \text{ \AA}$, $b = 4.45 \text{ \AA}$, $c = 12.24 \text{ \AA}$ 的正交点阵 [图 2(c) (见图版 I)] 代替通常的体心四方点阵. (001) 密排面上原子配置成矩形 Q 网格 [图 2(d) (见图版 I)]. 其堆垛方式为 AB'CA'BC'..., 一个周期内有六个密排面. A', B', C' 面上的原子分别与 A, B, C 面上原子有一相对位移 $a/2$, 如表 1 所示.

表 1 用正交点阵描述 Ni_3V 时原子的坐标

密排面	原 子 坐 标				
	V 原子	Ni 原子			
A	0, 0, 0	1/2, 0, 0	1/4, 1/2, 0	3/4, 1/2, 0	
B'	1/2, 1/3, 1/6	0, 1/3, 1/6	1/4, 5/6, 1/6	3/4, 5/6, 1/6	
C	0, 2/3, 1/3	1/4, 1/6, 1/3	3/4, 1/6, 1/3	1/2, 2/3, 1/3	
A'	1/2, 0, 1/2	0, 0, 1/2	3/4, 1/2, 1/2	1/4, 1/2, 1/2	
B	0, 1/3, 2/3	1/2, 1/3, 2/3	3/4, 5/6, 2/3	1/4, 5/6, 2/3	
C'	1/2, 2/3, 5/6	3/4, 1/6, 5/6	1/4, 1/6, 5/6	0, 2/3, 5/6	

据此给出结构因数

$$F = (1 + e^{\pi i(h+l)})(1 + e^{\frac{\pi i}{3}(k+l)} + e^{\frac{2}{3}\pi i(h+l)})$$

$$\cdot [f_V + f_{Ni}(e^{\pi i h} + e^{\pi i(\frac{h}{2}+k)} + e^{\pi i(\frac{3}{2}h+k)}],$$

式中 f_V, f_{Ni} 分别为 V, Ni 原子的散射因子. 当 $h+l$ 为偶数且 $h+l$ 为 3 的整数倍时上式才不为零. 例如(100)*倒易面上的 01 l 点列, 在第一个倒易周期内仅出现 012 斑点, 在 0 $\bar{1}$ l 点列上仅出现 0 $\bar{1}$ 4 斑点, 两个斑点不处在等高线上. 尽管一个周期内有六层密排面, 但衍射斑点分布与有 3 层的 3R 结构相同^[40], 如图 3(b) (见图版 I) 所示, 故仍用 3R 描述 Ni₃V.

图 4(a)–(g) (见图版 II 和 III) 是铸态 Ni₃(Ti_{0.5}, V_{0.5}) 合金中拍摄的电子衍射图. 根据 00 l 点列上一个倒易周期内衍射斑点的个数及 00 l 点列两旁的衍射斑点是否处于等高线上, 不难确定它们分别是 2H, 9R, 10H, 16H, 20H, 21R 及 44H 结构的 [100] 取向的电子衍射图. 上述长周期结构不同程度地存在于 $0.4 \leq x \leq 0.6$ 的试样中.

Ni₃V 与 Ni₃Ti 有相同的密排面间距 (2.07 Å) 及相同的 (010) 面间距 (4.45 Å). 因此 [100] 取向的电子衍射图中, 00 l 点列方向上两者具有相同的倒易周期, 而且 00 l 点列与其两侧点列间距二者也相同, 如图 3(a) 和 (b). 这表明, 不论长周期结构是以 Ni₃V 密排面还是以 Ni₃Ti 密排面堆垛而成, 它们将有相同的 [100] 取向电子衍射图. 因此, 不能仅凭图 4(a)–(g) 判断长周期结构密排面的种类. 考虑到它们 c^* 轴对称性的明显差异, 可通过绕 c^* 轴倾转晶体予以判断.

利用透射电子显微镜双倾台围绕 9R 的 00 l 倒易点列旋转晶体, 得到 9 张 [UVO] 取向的衍射图, 为简单起见, 仅给出从 [100] 取向倾转 27° 后得到的 [1 $\bar{1}$ 0] 取向的衍射图 [图 5 (见图版 IV)], 其余列入表 2. 从表 2 看出, 旋转角度与按 Ni₃Ti 的 T 网格基面计算的角度符合得相当好. 此外, 离开 [100] 取向 30° 左右的图 5 中, 在两个强衍射斑点列中间出现一系列弱衍射斑, 这对正交点阵的 Q 网格基面是不可能的. 据此证实了 9R 长周期结构的密排面与六角点阵的 Ni₃Ti 相同, 为具有如图 2(b) 所示的 T 网格. 对 16H 长周期结构倾转晶体, 得到了同样的结论.

表 2 倾转角度与按 T 网格计算角度的比较

倒易面	(100)*	(3 $\bar{1}$ 0)*	(2 $\bar{1}$ 0)*	(1 $\bar{1}$ 0)*	(120)*	(130)*	(0 $\bar{1}$ 0)*	(140)*	(130)*
旋转角度(°)	0	14	18	27	41	47	61	75	80
计算角度(°)	0	14	19	30	41	46	60	74	79

衍射强度计算还表明其它长周期结构的密排面亦为 T 网格, 这一点也得到了二维高分辨象的证实.

3. 堆垛结构

当一个堆垛周期内密排面层数较大时, 同一长周期结构可具有不同堆垛顺序, 比较实验衍射强度与计算强度可基本确定其堆垛结构. 除 2H, 9R 仅有一种堆垛方式外, 我们对不同堆垛顺序的长周期结构进行了衍射强度计算. 表 3 中给出的是符合较好的堆垛结构.

表 3 $\text{Ni}_3(\text{Ti}_x\text{V}_{1-x})$ 合金中的相

堆垛类型	x (Ti含量)	密排面上 原子配置	堆 垛 方 式	点阵类型	单胞参数($\text{\AA}$)		
					a	b	c
4H	0.64—1	T	(2,2)	六角	5.10	—	8.28
2H	?	T	(1,1)	六角	5.10	—	4.14
10H	?	T	(2,1)(2,2)(1,2)	六角	5.10	—	20.70
16H	0.51	T	(1,2) ₂ (2,1) ₂ (2,2)	六角	5.10	—	33.12
20H	?	T	(2,1) ₃ (3,2)	六角	5.10	—	41.40
44H	?	T	((2,1) ₃ (2,2)) ₂ (2,1)(1,2)(2,2) ₃	六角	5.10	—	91.08
9R	0.57	T	(2,1) ₃	六角	5.10	—	18.63
21R	?	T	[(2,1)(2,2)] ₃	六角	5.10	—	43.47
3R	0—0.36	Q	(1,0)	正交	5.10	4.45	12.42

图 6(a)(见图版 IV) 是 21R 的点阵象, 窄的与宽的低亮度区相邻分布, 前者对应(2,1), 后者对应(2,2)堆垛。在 $43 \text{ \AA}$ 的范围内有三对, 与 [(2,1)(2,2)]₃ 对应。图 6(b)(见图版 IV) 是 20H 的点阵象, 宽与窄的高亮度区依次相邻, 宽度比约为 3:1, 在 $41 \text{ \AA}$ 的范围内有一对, 与 (2,1)₃(3,2) 对应。由于样品较厚, 上述一维点阵象仅给出堆垛方式的轮廓, 但也旁证了计算结果。改变欠焦量仅观察到衬度的变化, 但上述规律不变。

图 6(c)(见图版 IV) 中有部分区域的 10H 点阵象, 由于仅包括几个周期, 电子束的相干作用弱, 点阵象仅给出周期规律未能显示堆垛方式。44H 的点阵象也有类似情况。16H 的(1,2)₂(2,1)₂(2,2) 堆垛方式得到了二维点阵象的证实, 这将另文发表^[11]。

这里给出的 10H 结构并不鲜见, 在 $(\text{Ni}_{0.97}\text{Cu}_{0.03})_3\text{Ti}^{[5]}$, $\text{Ni}_3(\text{Ti}_{0.96}\text{Ta}_{0.04})^{[6]}$ 以及其它合金系中^[12,13]也发现过。

4. 取向关系

图 7(a) 和 (b)(见图版 V) 是长周期结构与基体相 4H, 3R 的合成电子衍射图, 强衍射斑点主要来自基体相的贡献, 合成电子衍射图给出如下取向关系:

$$\begin{aligned} \{001\}_{\text{长周期}} // \{001\}_{4\text{H}} // \{001\}_{3\text{R}}, \\ \langle 100 \rangle_{\text{长周期}} // \langle 100 \rangle_{4\text{H}} // \langle 100 \rangle_{3\text{R}}. \end{aligned}$$

如果 Ni_3V 用通常的体心四方点阵描述, $\{001\}_{3\text{R}}$ 与 $\langle 100 \rangle_{3\text{R}}$ 改为 $\{112\}_{3\text{R}}$ 与 $\langle 110 \rangle_{3\text{R}}$ 。上述取向关系表明各相的密排面及密排方向互相平行。

图 6(c) 与图 8 直观地显示了各相密排面彼此平行连生的情况。

5. 稳定性

试样经 $1200^\circ\text{C}/30\text{h}$ 及 $950^\circ\text{C}/120\text{h}$ 热处理后, 除 X 射线衍射中观察到 9R 衍射谱线强度明显增加外, 在电子显微镜观察中, 条状区仅出现 9R 及其孪晶的衍射图。表明除基体

相外,其它结构均转变为 9R 结构了。

三、讨 论

1. 与其它 AB_3 合金不同, 在 $Ni_3(Ti_x, V_{1-x})$ 合金系中同一配比成份可存在数种长周期结构。各长周期结构与成份变化有无关系对说明它们的形成机理可能提供一些线索。我们在配有 X 射线能谱仪透射电子显微镜上进行了微区成份半定量分析, STEM 束斑直径 $< 500 \text{ \AA}$, 测定了 9R, 16H 及其附近的 4H, 3R 相的成份, 如表 3 所示。考虑到 10% 测量误差, 可初步认为长周期结构的成份无多大差异。加之它们的密排面彼此平行可以推测其形成机理可能与单一成份的 SiC 中多型体的形成相似^[14]。

2. 上述长周期结构的成份对应电子浓度 e/a 在 8.59—8.62 之间。根据 Beck 总结出的经验规律^[1], 这个电子浓度区正好对应密排面的 T 网格, 与我们的实验结果一致。

叶恒强、常昕、孟宪英同志给予本文大力支持, 特此致谢。

参 考 文 献

- [1] P. A. Beck, *Advance in X-Ray Analysis*, Plenum Press, 12(1969), 1.
- [2] T. Onozuka, I. Yamaguchi and M. Hirabayashi, *J. Appl. Cryst.*, 6(1973), 273.
- [3] H. Q. Ye, D. C. Shao and K. H. Kuo, *Phys. Stat. Sol. (a)*, 64(1981), 113.
- [4] Amelinckx, *J. Less-Common Metals*, 28(1972), 325.
- [5] A. K. Sinha, *Trans. AIME.*, 245(1969), 911.
- [6] N. H. N. Van Vucht, *J. Less-Common Metals*, 11(1966), 308.
- [7] 郭可信、周敬、吴玉琨, *科学通报*, 25(1980), 67.
- [8] 叶恒强、周敬、郭可信, *科学通报*, 25(1980), 164.
- [9] C. L. Kuo, J. Zhou, H. Q. Ye and K. H. Kuo, *J. Appl. Cryst.*, 15(1982), 199.
- [10] 郭可信、叶恒强、吴玉琨, *电子衍射图在晶体学中的应用*, 科学出版社, (1983), 310 页.
- [11] 叶恒强、张泽、郭可信, 待发表.
- [12] H. Sato and S. Toth, *J. Phys. Chem. Solids*, 29(1968), 2015.
- [13] S. Takeda, Y. Kitano and Y. Komura, *Electron Microscopy*, 10th Inter. Cong. on Electron Microscopy, Hamburg, 2(1982), 61.
- [14] 郭常霖, *物理学报*, 21(1965), 1089.

LONG PERIOD STRUCTURES IN $Ni_3(Ti_x, V_{1-x})$ ALLOYS

ZHANG ZE WU YU-KUN GUO KE-XIN (K. H. Kuo)

(Institute of Metal Research, Academia Sinica)

ABSTRACT

It is shown by means of electron diffraction and high resolution lattice imaging that there are 9R, 10H, 16H, 20H, 21R, 44H and 2H structures in cast $Ni_3(Ti_x, V_{1-x})$ alloys. These phases have the following orientation relationships with primary phases Ni_3Ti and Ni_3V : $\{001\}_{L.P.} // \{001\}_{Ni_3Ti} // \{112\}_{Ni_3V}$; $\langle 100 \rangle_{L.P.} // \langle 100 \rangle_{Ni_3Ti} // \langle 110 \rangle_{Ni_3V}$

After prolonged annealing at high temperature these phases would transform into 9R.